Versuche zur Darstellung parakondensierter Benzolderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Rudolf Sperling
aus Heilbronn.

Tag der Promotion: 21. Januar 1914.

77

Referenten:

Prof. Dr. **Emil Fischer.**
Prof. Dr. **O. Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546511_0062

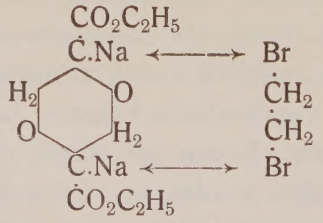
Einleitung.

Während Derivate des Benzols und Pyridins, an die in Orthostellung ein weiterer Ring angeschlossen ist, in außerordentlich großer Zahl bekannt sind und ihre Darstellung ungemein leicht gelingt, waren Bindungen zwischen meta- und paraständigen Kohlenstoffatomen vermittelst eingeschobener Atome oder Atomketten (sogen. Brücken) lange Zeit als nicht möglich betrachtet worden. Erst neuere Forschungen in den Gruppen der Terpene, des Kampfers und der Alkaloide haben uns zunächst erkennen lassen, daß in hydrierten Benzol- und Pyridinringen derartige Bindungen auch zwischen meta- und paraständigen Kohlenstoffatomen — oder auch zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen — existenzfähig und sogar ziemlich beständig sind. Die Brücken können außer Kohlenstoff auch andere Atome, wie Sauerstoff- oder Stickstoffatome bilden. Obgleich hydrierte und aromatische Ringsysteme sich hinsichtlich der verschiedenen Valenzen darin unterscheiden, daß sie in letzteren offenbar viel stärker in einer bestimmten Richtung festgehalten werden, so war es doch möglich anzunehmen, daß dieser Umstand nur einen graduellen Unterschied in der Leichtigkeit der Bildung und in der Beständigkeit derartiger Derivate bedingt.

Eine Brücke von zwei Sauerstoffatomen zwischen den paraständigen Kohlenstoffatomen des Benzols hat erstmals

Graebe[1] 1867 beim Chinon angenommen, für das er seine Superoxydformel aufstellte. Eine 1.4 (1.5) Brücke in einem Siebenring, die von methyliertem Stickstoff gebildet wird, fand Merling im Tropin, und Koenigs[2] stellte beim Chinon im Piperidinring eine Brücke von zwei hydrierten Kohlenstoffatomen zwischen Stickstoff und dem paraständigen Kohlenstoffatom fest. Zu diesen und ähnlichen Ergebnissen in der Alkaloidgruppe brachte die Erforschung der Kampfergruppe Brücken von hydriertem und methyliertem Kohlenstoff zwischen paraständigen Kohlenstoffatomen in hydrierten Benzolkernen, die zur Aufstellung der Bredtschen Kampferformel führten. Aehnliche Brücken wurden zwischen metaständigen Kohlenstoffatomen in der Pinengruppe nachgewiesen.

Versuche, synthetisch zu solchen kondensierten Ringen zu gelangen, kündigte 1892 Ad. v. Baeyer[3] an. Er wollte Aethylenbromid und Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Succinylobernsteinsäureesters einwirken lassen, in der Hoffnung, daß eine Brücke von einem oder zwei Kohlenstoffatomen entstehen würde:

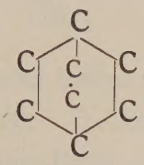


Die Versuche scheinen jedoch ergebnislos verlaufen zu sein.

---

1. Z. f. Ch. N. F. 3. 39. (1867).
2. Ann. 347, 171 (1906).
3. Ber. 25, 2122 (1892).
4. Ber. 35, 4, 3984 (1902).

Jacobson[4] wies daran anschließend darauf hin, daß gerade das Ringsystem



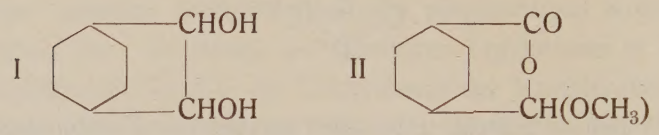
im Modell dargestellt, unter allen bicyklischen Kombinationen durch vollkommene Spannungslosigkeit und vollendete Symmetrie hervorragt. Auch O. Aschan[5] und R. Skraup[6] beschäftigten sich eingehend mit den Isomerieverhältnissen solcher bicyklischer Geiblde.

Auch weiterhin wurde, doch ohne Erfolg, versucht, synthetisch zu diesen bizyklischen Systemen zu gelangen. So hat es vor längerer Zeit Kipping[7] vergeblich unternommen, die Dinatriumverbindung des p- und m-Xylylendimalonsäureesters $(C_2H_5O_2C)_2CNa.CH_2.C_6H_4.CH_2CNa(CO_2C_2H_5)_2$ durch Einwirkung von Jod in bicyklische Produkte zu verwandeln, und ferner aus der p- und m-Phenylendiessigsäure, $CO_2H.CH_2.C_6H_4.CH_2CO_2H$, die Anhydride zu erhalten. Weiter beabsichtigte Manoukian[8] im p-Xylylenbromid, $BrCH_2.C_6H_4.CH_2Br$, die zwei Methylengruppen durch den Rest = $N.C_6H_5$ des Anilins oder durch sekundäre Basen mit-

---

5. Ber. 316, 200 (1901), bezw. Acta Soc. Fennicae Tomus 21, 5 (S. 1—227) 1895.
6. Ber. 35, 4, 3981 (1902).
7. Ber. 21, 28 (1888).
8. Ber. 34, 2082 (1901).

einander zu verknüpfen. Endlich hoffte Wegscheider[9], daß, so wie Benzaldehyd bei der Reduktion in Hydrobenzoine übergeht, aus Terephthalaldehyd möglicherweise die Verbindung I entstehen könnte:

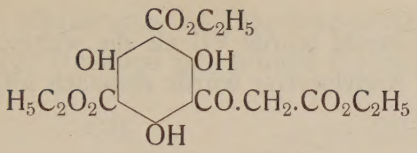


Die Bildung einer Kohlenstoff-Sauerstoffbrücke würde bei der Therephthalaldehydsäure dann auftreten müssen, wenn sie befähigt wäre, einen ψ-Ester (II) zu bilden. Seine bisherigen Versuche haben nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt. Dem entspricht auch der Befund von Oppenheimer[10], daß die von ihm untersuchte Benzoinverbindung aus Terephthalaldehyd sich nicht intramolekular, sondern durch Reaktion zwischen zwei Molekülen bildet.

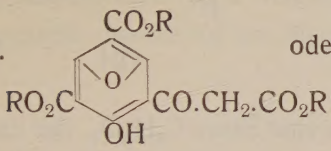
In jüngster Zeit hat sich für die Bestrebungen, derartige Brücken zu erhalten, ein neuer Weg gezeigt. H. Leuchs und F. Simion[11] haben bei der Untersuchung der bei der bekannten Baeyerschen Synthese des Phloroglucindicarbonsäureesters entstehenden Nebenprodukte einen Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ gefunden. Dieser Ester erwies sich bei der eingehenden Untersuchung gleichfalls als ein Abkömmling des Phloroglucins von folgender Formel:

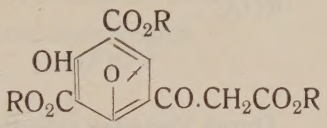
---

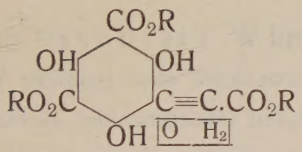
9. Mon. 33, 999 (1912).
10. Ber. 19, 1814 (1886).
11. Ber. 44, 1874 (1911).

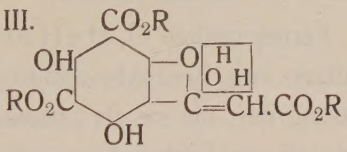


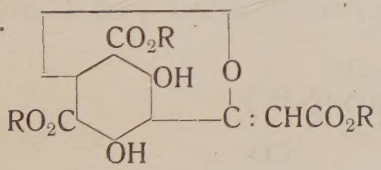
Bei der Acetylierung dieses Esters trat neben der Acetylierung eine Wasserabspaltung ein. Da diese ohne Vergrößerung des Moleküls erfolgte, kamen nur wenige Möglichkeiten in Betracht:

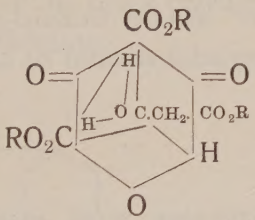
I. 

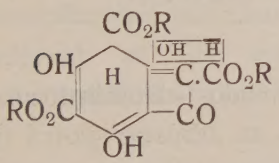
oder: 

II. 

III. 

IV. 

V. 

VI. 

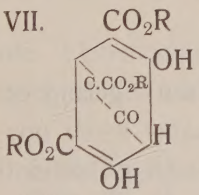
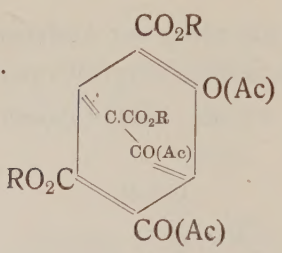
VII. 

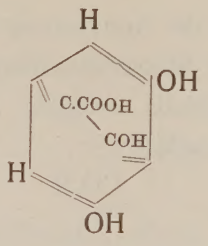
Tabelle I.

Von diesen Formeln wurde VII als die wahrscheinlichste angesehen. Das Acetylderivat würde demnach folgender Formel entsprechen:

VIII.

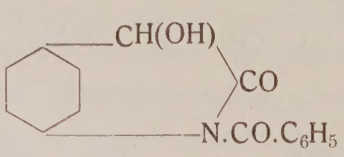


IX.



Durch Verseifen erhielten sie eine Säure $C_9H_6O_5$, der dann Formel IX zukommen muß.

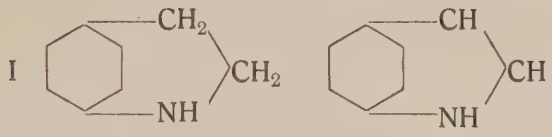
Ferner stellten G. Heller und W. Tischner[12] durch Erhitzen von Benzoyl-p-amidobenzoesäure eine isomere Verbindung dar, die sie als Substanz mit Parabindung zwischen Stickstoff und Carboxylrest auffassen. Weiter glaubte G. Heller[13] aus der Benzoyl-p-aminomandelsäure das N-Benzoyl-p-dioxyindol erhalten zu haben:



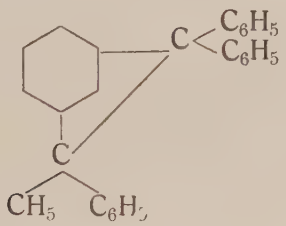
J. v. Braun[14] gelang es, p-Amido-β-chloräthylbenzol durch

12. Ber. 43, 2576/2578 (1910).
13. Ber. 46, 281 (1913).
14. Ber. 45, 1274 (1912).

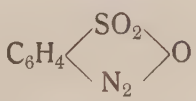
intramolekulare Alkylierung in Dihydro-p-indol (I) überzuführen und durch Oxydation zum p-Indol (II) zu gelangen:



O. Stark und O. Garben[15] haben endlich aus Isophthalsäuredimethylester und Magnesiumbrombenzol einen Körper dargestellt, den sie für ein Metachinoid ansprechen:



Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß die längst bekannten Anhydride der p- und m-Diazobenzolsulfosäure:



ebenfalls eine Brücke zwischen zwei para- bezw. metaständigen Kohlenstoffatomen enthalten.

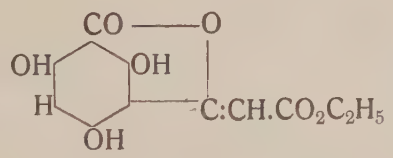
Anknüpfend an die erwähnte Untersuchung von H. Leuchs und F. Simion habe ich in der vorliegenden Arbeit mit Erfolg versucht, zu der von ihnen aufgefundenen Säure $C_9H_6O_5$, deren Konstitution hervorragendes Interesse

15. Ber. 46, 659; 2252; 2542 (1913).

besitzt, auf anderem Wege zu gelangen, um sie leichter in größerer Menge zu erhalten. Zugleich hoffte ich durch eine andere Darstellung einen weiteren Einblick in den Aufbau der Säure zu bekommen.

Theoretischer Teil.

S. Jerdan[1] erhielt durch Kondensation von zwei Molekülen Acetondicarbonsäureäthylester in Benzollösung mit Natrium ein Lakton von der Formel $C_{12}H_{10}O_7$. Der Acetondicarbonsäureester wird nach dem von v. Pechmann[2] beschriebenen Verfahren aus Zitronensäure und Schwefelsäure mit nachfolgender Veresterung in alkoholischer Salzsäure dargestellt, er ist jedoch auch im Handel zu haben und daher ziemlich leicht zugänglich. Jerdan gab dem Lakton die Formel:



auf Grund der Umsetzung mit Baryt, die Phloroglucin, Alkohol, Malonsäure und Kohlensäure lieferte. Doch ist nicht sicher, ob die Laktonbindung in dieser Weise oder durch Reaktion des Carboxyls der Seitenkette mit dem o-Hydroxyl, wie Formel I in Tabelle II annimmt, erfolgt ist.

Dieses Lakton konnte von Jerdan durch Veresterung mit Alkohol und Salzsäure in einen Ester $C_{14}H_{16}O_8$ über-

1. Soc. 71, 1110 (1897).
2. Ann. 251, 155 (1001); vgl. Zentralbl. 1905 II 1395.

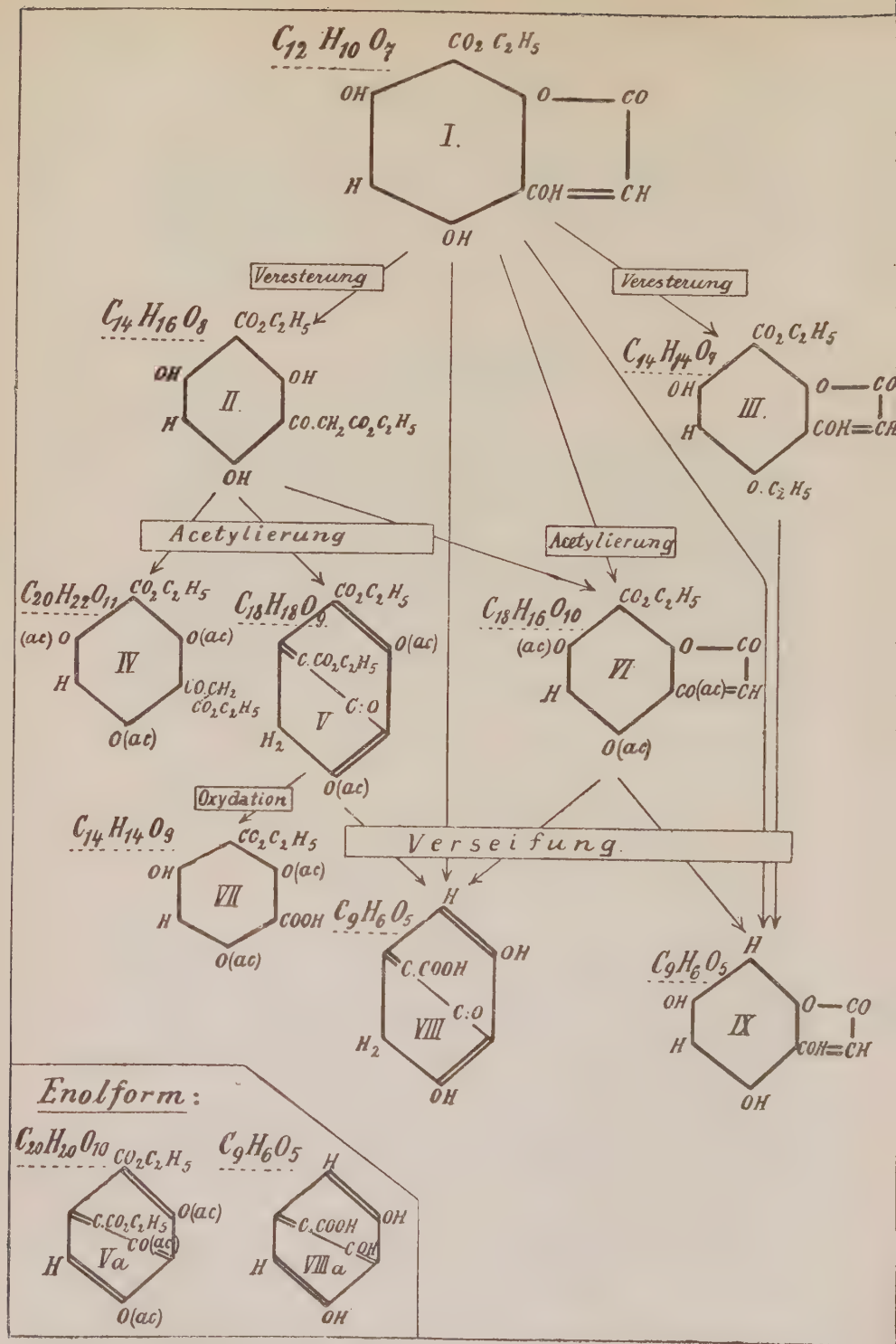

$C_{12}H_{10}O_7$
I.
Veresterung
Veresterung
$C_{14}H_{16}O_8$
II.
$C_{14}H_{14}O_7$
III.
Acetylierung
Acetylierung
$C_{20}H_{22}O_{11}$
IV.
$C_{18}H_{18}O_9$
V.
$C_{18}H_{16}O_{10}$
VI.
Oxydation
$C_{14}H_{14}O_9$
VII.
Versei fung.
$C_9H_6O_5$
VIII.
$C_9H_6O_5$
IX.
Enolform:
$C_{20}H_{20}O_{10}$
Va
$C_9H_6O_5$
VIIIa

Tabelle II.

geführt werden, dessen Konstitutionsformel die größte Aehnlichkeit mit der des Leuchs-Simionschen Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ aufweist, von dem sie sich nur durch einen Mindergehalt einer Carbaethoxylgruppe unterscheidet. Es lag deshalb nahe, den Versuch der Wasserabspaltung auch bei diesem Ester auszuführen, und überhaupt das Verhalten dieser ganzen Reihe von Körpern gegen die in Betracht kommenden Reagentien — Essigsäureanhydrid, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure — zu untersuchen.

Die Darstellung des Laktons geschah nach der von Jerdan gegebenen Vorschrift. Die Reinigung wurde jedoch in anderer Weise vorgenommen auf Grund der Beobachtung, daß das Natriumsalz des Laktons durch Essigsäure nicht zerlegt wird. Zur Entfernung weniger saurer Beimengungen wurde deshalb die essigsaure Lösung mit Chloroform extrahiert. Das dann mit Schwefelsäure gefällte Lakton war für die weitere Verarbeitung genügend rein.

Das Lakton $C_{12}H_{10}O_7$ lieferte beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zwei Acetylderivate:

1. ein Triacetylderivat $C_{18}H_{16}O_{10}$, dessen Konstitution Formel VI zeigt. Es scheint dabei nur ein Eintritt von drei Acetylgruppen in die drei Hydroxylgruppen des Laktons stattgefunden zu haben, während die Laktonbindung selbst unverändert erhalten blieb; auch wurde — in der Hauptmenge — die Laktonbindung nicht verändert, als die Acetylgruppen und das Carboxäthyl durch Behandlung mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure wieder entfernt wurden; es bildete sich dabei ein Körper $C_9H_6O_5$ (IX) vom SmP. 210°. Bei Aufsprengung des Laktonringes wäre dagegen die Formel $C_9H_8O_6$ oder $C_8H_8O_4$ zu erwarten gewesen. Daneben entstand allerdings

auch eine geringe Menge einer isomeren Säure vom Schmelzpunkt 302 ° (VIII), für die eine Aufspaltung der Laktongruppe und eine Wiederabspaltung von Wasser in der später anzugebenden Weise eingetreten zu sein scheint.

2. Neben dem Triacetylderivat entstand in kleinerer Menge ein Körper, der infolge seiner geringen Löslichkeit in heißem Alkohol leicht von dem ersten getrennt werden konnte. Die Analyse ergab die Formel $C_{18}H_{14}O_9$, die sich von der obigen des ersten Derivates durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet. Nach den Eigenschaften handelt es sich jedoch jedenfalls um ein Polymeres der einfachen Formel, vermutlich um ein dem Mesitylen ähnliches Kondensationsprodukt aus drei Molekülen des Laktons. Durch Verseifen mit Jodwasserstoffsäure wurde ein ebenfalls äußerst schwer lösliches Produkt gewonnen, das nicht weiter gereinigt werden konnte, dessen Analyse jedoch nicht auf das erwartete, polymere Anhydrid $C_9H_4O_4$ stimmte. Eine nähere Untersuchung verhinderte die geringe Ausbeute.

Die Verseifung des Laktons selbst ergab gleichfalls in der Hauptsache den Körper $C_9H_6O_5$ (IX), der als Lakton angesehen wurde, daneben aber auch geringe Mengen der isomeren Säure (VIII).

Die Veresterung des Laktons wurde, wie schon von Jerdan angegeben, durch Kochen mit absolutem Alkohol, der 5 % HCl enthielt, bewirkt. Es entstanden zwei Produkte: in der Hauptmenge der schon von Jerdan dargestellte Ester $C_{14}H_{16}O_8$ von der Formel II. Außerdem erhielt ich einen zweiten Ester, der von Jerdan übersehen worden war, durch seine Unlöslichkeit in heißem Ligroin ließ er sich leicht isolieren. Nach der Analyse enthält er ein Molekül Wasser weni-

ger und entspricht demnach der Formel $C_{14}H_{14}O_7$. Während die Formel (II) des ersten Esters (im Gegensatz zu der des Laktons) eindeutig bestimmt ist, geben sich für den zweiten Ester verschiedene Möglichkeiten. Man könnte an eine Wasserabspaltung aus dem ersten Ester denken, dann hätte man aber erwarten müssen, daß durch die Verseifung die gleiche Säure entstehen würde, wie sie aus diesem Ester auf dem Umweg über das Acetylderivat gewonnen wird. Dies war aber nicht der Fall, sondern das erhaltene Verseifungsprodukt erwies sich identisch mit der Substanz $C_9H_6O_5$ (IX) aus dem Lakton. Es ist deshalb anzunehmen, daß das Lakton eine andersartige Veränderung erfahren hat, bei der nur ein Ersatz von Wasserstoff gegen C_2H_5 eingetreten ist. Da nun bekanntlich Phloroglucin durch Alkohol und Salzsäure in Phenoläther verwandelt wird, so bietet die gleiche Annahme bei dem vorliegenden Derivat des Phloroglucins nichts Befremdliches (Formel III). Bei der Verseifung würde diese Aethergruppe dann wieder rückwärts zerlegt.

Beim Acetylieren des Esters $C_{14}H_{16}O_8$ (II) wurden vier Acetylderivate erhalten:

1. Das zunächst zu erwartende Triacetylderivat $C_{20}H_{22}O_{10}$ (IV). Es entsteht hauptsächlich, wenn die Acetylierung nicht durch Kochen auf freier Flamme, sondern nur durch Erhitzen auf dem Wasserbad vorgenommen wird, oder wenn statt einer Stunde nur etwa 20 Minuten auf freier Flamme gekocht wird.

2. Ein Triacetylderivat $C_{18}H_{16}O_{10}$ (VI), das ein Molekül Alkohol abgespalten hat; es ist mit dem bei der Acetylierung des Laktons erhaltenen Acetylderivat identisch, Essigsäureanhydrid hat hier also eine teilweise Laktonbildung bewirkt.

3. Ein Acetylderivat, das bei 155° schmilzt; seine Analyse führte zu keiner eindeutigen Formel und seine Konstitution konnte nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich entstand es nur aus Verunreinigungen des Esters.

4. In der Hauptmenge entsteht ein Di- oder Triacetylderivat, das ein Molekül Wasser abgespalten hat. Die Analyse ließ die Formeln $C_{18}H_{18}O_9$ (V) oder $C_{20}H_{20}O_{10}$ (Va) zu. Es ist wahrscheinlich, daß hier die Wasserabspaltung mit der paraständigen tautomeren Ketogruppe stattgefunden hat, wie es auch Formel VII in Tabelle I annimmt. Die Acetylbestimmung ließ die Anwesenheit von zwei Acetylresten erkennen, so daß wir annehmen können, die Seitenkette $—CO.CH_2CO_2C_2H_5$ liege bei dem Ester in der Ketonform vor. Bei der Reaktion werden nun zunächst die am Ring befindlichen Hydroxylgruppen acetyliert und die Wasserabspaltung bewirkt, so daß nunmehr eine weitere Acetylierung einer sich durch etwaige Umlagerung in die Enolform in der Seitenkette bildenden Hydroxylgruppe nicht mehr möglich erscheint.

Die Oxydation des letzteren Derivates mit Kaliumpermanganat in wasserfreier Acetonlösung lieferte nur ein Produkt, es entstand ein Körper $C_{14}H_{14}O_9$, dessen Analyse, Acetylbestimmung und Aethoxylbestimmung eine Konstitution nach der Formel VII wahrscheinlich machen. Da jedoch kein kristallisiertes Verseifungsprodukt erhalten wurde, gab die Reaktion nicht den erhofften Aufschluß über die Konstitution des Acetylderivates.

Durch Verseifen des Acetylesters $C_{18}H_{18}O_9$ mit Jod- — oder besser mit Bromwasserstoffsäure — wurde eine Säure erhalten, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung durch Titrieren die Formel $C_9H_6O_5$ (VIII, bezw. VIIIa) ergab. Sie

erwies sich identisch mit der von H. Leuchs und F. Simion beschriebenen Säure $C_9H_6O_5$. Beim Acetylieren der Säure entstand ein Körper, der wahrscheinlich als Diacetylderivat[3] anzusehen ist, und daneben in geringer Menge ein zweites sodaunlösliches Produkt, das wohl ein normales Säureanhydrid zwischen zwei Molekülen darstellt.

Weitere Aufklärung sollte die Reduktion der Säure bringen, die nach der Baeyerschen Methode durch Sublimieren über fein verteilten Zinkstaub im Wasserstoffstrom bewirkt wurde. Bei diesem Verfahren entstand ein einheitliches, gut kristallisiertes Produkt, dessen Analyse der Formel $C_{15}H_{12}O_6$ entspricht. Auch bei einer andern Reaktion, nämlich der zur Darstellung des Säureanilids ausgeführten Erhitzung der Substanz mit Anilin auf 100° und auf 120° wurde der gleiche Körper erhalten, wie aus dem Vergleich der Eigenschaften und aus der Analyse hervorging.

Die letztere Darstellung zeigt, daß es sich bei der Umwandlung der Säure kaum um eine Reduktion handeln kann, sondern nur um eine Abspaltung von Kohlendioxyd und allenfalls von Kohlenoxyd. Das erstere Gas ließ sich bei der Behandlung mit Anilin durch vorgelegtes Barytwasser leicht nachweisen, und es war demnach die Bildung des neuen Körpers nach der Gleichung zu erwarten

$$C_9H_6O_5 = CO_2 + C_8H_6O_3.$$

Die Analyse von mehreren getrennt hergestellten und verschieden gereinigten Proben gab jedoch stets um 1—1½ % zu niedrige Werte, so daß eine zweite Formel $C_{15}H_{12}O_6$ in Be-

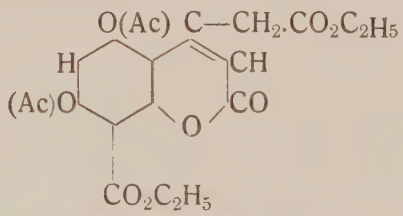
3. Die Acetylbestimmung nach der von Wenzel angegebenen Methode lieferte hier keine sicheren Werte.

tracht gezogen werden mußte, bei der auch noch eine Abgabe von Kohlenoxyd erfolgt wäre.

Die Erscheinung der Abspaltung von Kohlendioxyd läßt auch noch eine andere Erklärung zu. Nimmt man an, daß bei der Verseifung des Acetylderivates ein Acetylrest nicht verändert würde, so würde obige Gleichung lauten:

$$C_{11}H_8O_6 = CO_2 + C_{10}H_8O_5,$$

und diese beiden Formeln würden mit den Eigenschaften und der Analyse in gutem Einklang stehen. Es müßte dann schon beim Acetylderivat eine Acetylgruppe fester gebunden sein, als die übrigen. Dem würde die Annahme Rechnung tragen, daß bei der Acetylierung die Wasserabspaltung wie bei der Perkinschen Reaktion erfolgt wäre und das Acetylderivat hätte die Formel eines Cumarinderivates:



Erwähnt sei noch, daß die Säure $C_9H_6O_5$ auch auf die von H. Leuchs und F. Simion angegebene Weise dargestellt wurde. Außerdem konnte die Säure auch durch Acetylieren und Verseifen der dort beschriebenen Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ (Schmelzpunkt 165 °) erhalten werden.

Durch die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche ist noch kein sicherer Beweis dafür erbracht, daß die Konstitution der Säure $C_9H_6O_5$ (Schmelzpunkt 302 °) tatsächlich einem parakondensierten, bicyklischen System entspricht. Andererseits lassen sich aber alle beobachteten Umsetzungen der unter-

suchten Körper gut mit dieser Annahme erklären. Im Gegensatz dazu können die Konstitutionsmöglichkeiten, wie sie in den Formeln auf Tabelle I gegeben sind, schon aus chemischen Gründen nicht zutreffen. So würden die Anhydride der Formeln I, III und IV durch Jodwasserstoffsäure aufgespalten werden müssen; ein Körper der Formel II müßte reduziert oder durch Anlagerung von Halogenwasserstoff verändert werden; Formel V könnte kaum eine sehr beständige Substanz darstellen, nach allem, was über derartige Vierringe bekannt ist; Formel VI endlich dürfte ausscheiden, weil sie nur die Möglichkeit des Eintritts von bloß einem Acetylrest voraussehen läßt.

Für die endgültige Entscheidung über die Konstitution dieser Körper hat die vorliegende Arbeit durch die bedeutende Verbesserung der präparativen Darstellung der in Betracht kommenden Substanzen die experimentelle Möglichkeit geschaffen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Jerdanschen Laktons $C_{12}H_{10}O_7$.

40 g Acetondicarbonsäureäthylester werden in 200 g über Natrium getrocknetem Benzol in einem ½-Liter-Schliffkolben gelöst und 7 g fein verteiltes Natrium hinzugefügt. Das Natrium wird vorher in Xylol geschmolzen und durch kräftiges Umschütteln in kleine Kügelchen zerteilt. Nach dem Erkalten wird das Xylol abgegossen und das Metall zweimal mit Benzol gewaschen. Das zugefügte Natrium löst sich unter Erwärmen zu einer klaren, gelben Lösung auf, die am Rückflußkühler auf dem Wasserbad solange — etwa fünf Stunden — gekocht wird, bis die entstandene, gummiartige Masse in dem Kolben nicht mehr zunimmt. Die erkaltete Masse wird in 200 ccm Wasser gelöst und bis zur eben eintretenden sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, wozu ungefähr 22 ccm 9 n-Essigsäure erforderlich sind. Im Scheidetrichter wird nun vom Benzol getrennt, wobei das Benzol nochmals mit Wasser und die wässerige Lösung mit Benzol ausgeschüttelt werden. Die wässerige Lösung wird zwei- bis dreimal mit Chloroform extrahiert, worauf man aus ihr mit verdünnter Schwefelsäure unter kräftigem Umschütteln das Lakton fällt. Es scheiden sich 17 g ziemlich reines Produkt aus.

Will man die Substanz ganz rein haben, so kann man entweder die wässerige Lösung vor dem Ausfällen mit Schwefelsäure mit Tierkohle kochen oder den gefällten Nieder-

schlag in einem Ueberschuß von heißem Eisessig lösen, einige Minuten mit Tierkohle kochen und das farblose Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzen. Die so erhaltenen Nadeln schmelzen scharf bei 188 °.

Das Lakton löst sich leicht in Kaliumbikarbonat- und sogar in Natriumacetatlösung, leicht in Alkohol, heißem Eisessig, kochendem Chloroform, schwer in Benzol und Aether, fast nicht in Ligroin. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt.

Acetylierung des Laktons.

10 g Lakton wurden mit 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde im Schliffkolben gekocht. Man ließ über Nacht bei 0 ° stehen und erhielt dann einen Niederschlag von 7 g, der, aus Eisessig umkristallisiert, büschelförmig verwachsene Nadeln bildete. Zur Analyse wurden sie nochmals aus Essigsäureanhydrid umgelöst und bei 100 ° im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Kali getrocknet.

0,1176 g gaben 0,2364 g CO_2 und 0,0446 g H_2O.
0,1554 g „ 0,3112 g CO_2 „ 0,0581 g H_2O.
0,0644 g „ 0,1306 g CO_2 „ 0,0243 g H_2O.

Für $C_{18}H_{16}O_{10}$
Ber.: 55,10 % C und 4,08 % H.
Gef.: 54,82 % C „ 4,43 % H.
54,62 % C „ 4,19 % H.
[Nochmals umkristallisiertes Präparat:) 55,25 % C „ 4,22 % H.

Die Acetylbestimmung nach Wenzel[1] spricht für das Vorliegen eines Triacetylderivates:

0,1486 g entsprachen 11,1 ccm n/10 Kalilauge.
Für $C_{18}H_{16}O_{10}$
Ber. 45,91 % Essigsäure.
Gef. 44,82 % Essigsäure.

Die Substanz schmilzt unter Rotfärbung und Zersetzung bei 196—197 °. Die farblosen Nadeln sind leicht löslich in Eisessig, Chloroform, sowie in Sodalösung, schwerer in Alkohol, Benzol und Methylalkohol, aus dem sie sternförmig verwachsen auskristallisieren; in Aether, Petroläther und Wasser sind sie fast unlöslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid tiefgelb gefärbt.

Die Essigsäureanhydridlösung wurde im Vakuum auf etwa 10 ccm eingeengt und bei 0 ° stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und zuerst mit Essigsäureanhydrid und Aether, darauf zur Entfernung des mitausgefallenen Natriumacetats mit Wasser ausgewaschen. Er betrug dann 1,2 g. Zur Reinigung wurde er mit 80 ccm absolutem Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Das noch vorhandene Acetyllakton (Schmelzpunkt 196/7 °) ging bei dieser Behandlung in Lösung, der Rückstand betrug 0,4 g. Er wurde aus heißem Essigsäureanhydrid oder aus 30 Teilen kochendem Eisessig umkristallisiert und zur Analyse bei 100 ° im Vakuum getrocknet.

0,0938 g gaben 0,1975 g CO_2 und 0,0358 g H_2O.
0,1030 g „ 0,2168 g CO_2 „ 0,0352 g H_2O.

---

1. Monatshefte 18, 659.

Als Triacetyllaktonanhydrid $C_{18}H_{14}O_9$:
Ber.: 57,75 % C und 3,77 % H.

Als Diacetyllaktonanhydrid $C_{18}H_{12}O_8$:
Ber.: 57,83 % C und 3,64 % H.
Gef.: 57,43 % C „ 4,27 % H.
57,42 % C „ 3,83 % H.

Die hellgelben Nadeln der Substanz beginnen sich bei 220° unter Rotfärbung zu zersetzen und bei 240° zu schmelzen. Sie lösen sich in heißem Eisessig (30 Teilen), in kochendem Essigsäureanhydrid und in Chloroform, nur schwer in Benzol und fast gar nicht in Aether, Petroläther, heißem Alkohol und Wasser. Durch Sodalösung wird die Substanz langsam, unter Auftreten einer Himbeerfarbe, aufgenommen; konzentrierte Schwefelsäure färbt der Körper eosinrot.

Die eingeengte Essigsäureanhydridlösung wurde mit viel Wasser versetzt. Der abgeschiedene Niederschlag wurde mit Sodalösung verrieben. In diese gingen geringe Mengen der Acetylderivate I und II, die durch Alkohol getrennt wurden. Der sodaunlösliche Rückstand enthielt aus Alkohol umgelöst ein Produkt, das bei 196—197° schmolz, das aber mit dem Acetylderivat I gemischt eine Depression des Schmelzpunktes von 32° gab.

Aus dem wässerigen Filtrat fielen auf Zusatz von Schwefelsäure 0,9 g aus, die zweimal aus Eisessig umkristallisiert, 0,4 g dicker, weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 165° gaben. Aus Alkohol kristallisiert das Produkt in sternförmigen Nadeln, die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid rote Färbung. Zur Entfernung etwa noch vorhandenen un-

veränderten Laktons wurden diese 0,4 g mit 200 ccm Ligroin gekocht. Es blieb auch bei erneutem Auskochen ein unlöslicher Rest von 0,07 g, der bei 188° scharf schmolz und sich als unverändertes Lakton erwies. Aus der Ligroinlösung kristallisierten 0,2 g weißer Nadeln, die bei 166° schmolzen. Beim Verreiben mit Natriumacetatlösung erhielt man ein Natriumsalz, das bei 240° unter Gasentwicklung schmolz.

1 g (ganz reines) Acetyllakton $C_{18}H_{16}O_{10}$ wurde mit 0,25 g Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid vier Stunden gekocht. Es schied sich nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der, nach dem Erkalten abfiltriert, 0,25 g betrug und als das Natriumsalz des angewandten Acetylderivates erkannt wurde. Dieses kristallisierte aus Alkohol in polyedrischen Kristallen und schmolz bei 280° unter Rotfärbung. Es löste sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, noch schwerer in Sodalösung; auf Zusatz von Essigsäure schied sich das Acetylderivat aus der Sodalösung wieder ab.

Die abfiltrierte Essigsäureanhydridlösung enthielt hauptsächlich unverändertes Acetylderivat I, das gelbe Acetylderivat II scheint sich nicht gebildet zu haben, es konnte wenigstens nichts davon isoliert werden.

Verseifung der Acetylderivate des Laktons und des Laktons selbst.

1. Acetyllakton $C_{18}H_{16}O_{10}$.

2 g Acetyllakton $C_{18}H_{16}O_{10}$ wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (48 %) auf freier Flamme gekocht. Nach etwa dreiviertel Stunden trat klare Lösung ein, worauf noch eine halbe Stunde gekocht wurde.

Nach dem Erkalten wurde mit 300 ccm heißem Wasser versetzt. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank war das feste Reaktionsprodukt vollständig ausgeschieden, die im Vakuum eingedampfte wässerige Lösung enthielt von diesem nichts mehr. Der Niederschlag wurde mit 200 ccm Wasser gekocht und vom ungelösten Rückstand (0,2 g) abfiltriert, der aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Die so gewonnenen farblosen Nadeln erwiesen sich als identisch mit der unten beschriebenen Säure $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 302 °.

Das wässerige Filtrat wurde mit Tierkohle gekocht, bis es farblos geworden war, und zwei Tage stehen gelassen. Es fielen 0,25 g weiße Nadeln aus, die lufttrocken fast 2 Moleküle Wasser enthielten. Die Substanz gibt bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 ° im Vakuum über Phosphorpentoxyd das Kristallwasser vollständig ab, nach viertägigem Stehen an der Luft nimmt sie fast 1 Molekül Wasser wieder auf, bleibt aber dann konstant.

Die Analyse des wasserfreien Körpers gab folgende Zahlen:

0,1096 g gaben 0,2221 g CO_2 und 0,0363 g H_2O.
0,1446 g „ 0,2940 g CO_2 „ 0,0376 g H_2O.

Für $C_9H_6O_5$
Ber.: 55,67 % C und 3,10 % H.
Gef.: 55,28 % C „ 3,70 % H.
55,46 % C „ 2,91 % H.

Die wasserfreie Substanz zersetzt sich bei 210 ° unter Rotfärbung. Sie löst sich leicht in heißem Wasser und in Sodalösung; in Eisessig, Alkohol und Chloroform ist sie schwer,

in Aether und Ligroin fast unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung.

Dieses Verseifungsprodukt, das sich bei 210° zersetzt, wurde auch erhalten durch ähnliche Behandlung des Acetylderivates mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7).

2. Lakton.

3 g Lakton wurden in 6 ccm Eisessig gelöst und mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure (48 %) eine Stunde gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit viel Wasser versetzt und nach einigen Tagen der ausgeschiedene Niederschlag filtriert. Er wurde mit 200 ccm Wasser gekocht und vom ungelösten Rückstand filtriert. Der Rückstand, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, erwies sich wieder als die Säure $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 302°. Die wässerige Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, nach einiger Zeit fielen 0,2 g weiße Nadeln aus, die sich bei 210° zersetzten und in ihren sonstigen Eigenschaften sich von dem durch Verseifen des Acetylderivates $C_{18}H_{16}O_{10}$ erhaltenen Körper $C_9H_6O_5$ nicht unterschieden. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1407 g gaben 0,2877 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

Für $C_9H_6O_5$.

Ber.: 55,67 % C und 3,10 % H.

Gef.: 55,77 % C „ 3,39 % H.

3 g Lakton wurden wie oben mit Eisessig und Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) gekocht. Die erkaltete Lösung wurde im Vakuum zur Trockene gedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser auf ein Filter gespült, mit schwefliger Säure gewaschen und getrocknet; seine Menge war 2 g. Der Körper wurde nun in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag mit Essig-

ester extrahiert. Der Essigester wurde abgedampft, der Rückstand gab, aus viel Eisessig umkristallisiert, sternförmige Nadeln, die, in der Reibschale mit Aether verrieben, farblos wurden. Der Körper, der sich als halogenfrei erwies, wurde zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet und unterschied sich von dem oben erhaltenen Verseifungsprodukt vom Schmelzpunkt 210° nicht.

0,1153 g gaben 0,2348 g CO_2 und 0,0352 g H_2O.

Wie oben ber.: 55,67 % C und 3,10 % H,
gef.: 55,54 % C „ 3,42 % H.

3. Acetyllaktonanhydrid $C_{16}H_{12}O_8$.

0,4 g Acetyllaktonanhydrid wurden in 4 ccm Eisessig gelöst und mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) dreiviertel Stunden gekocht. Es schied sich bald eine reichliche Menge Nadeln ab, die beim Erkalten noch zunahm. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abfiltriert, mit Eisessig, schwefliger Säure und Wasser gewaschen und bei 100° im Vakuum zur Analyse getrocknet. Die Nadeln waren federartig verwachsen und ziemlich rein, sie waren frei von Schwefel und enthielten höchstens verschwindende Spuren von Halogen. Ihre Menge betrug 0,3 g.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,1097 g gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0377 g H_2O.
0,1300 g „ 0,2686 g CO_2 „ 0,0430 g H_2O.

Für $C_{17}H_{13}O_9$ (?)
Ber.: 56,50 % C und 3,60 % H.
Gef.: 56,56 % C „ 3,87 % H.
56,36 % C „ 3,71 % H.

Die Substanz schmilzt bei 291 °. Sie löst sich leicht in Soda, wird aber daraus von Eisessig nicht, von Schwefelsäure und Salzsäure gallertartig gefällt, auch bei längerem Stehen wird die Fällung nicht kristallinisch. In Eisessig und Chloroform ist der Körper wenig löslich, in Alkohol und Wasser ist er unlöslich.

Veresterung des Laktons.

20 g Lakton werden mit 100 g absolutem Alkohol, der 5 % trockenes Salzsäuregas enthält, auf dem Wasserbad 10 Stunden gekocht. Die erkaltete Lösung wird in 500 ccm Wasser, das zwecks besserer Abscheidung mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, unter Umschütteln gegeben und das nach einiger Zeit fest gewordene Oel abfiltriert. Das Oel wird in heißem Alkohol gelöst. Es kristallisieren zunächst etwa 15 g Ester aus. Dieser wird in dreißig Teilen heißem Ligroin gelöst und heiß filtriert. Aus dem Ligroin fallen 12 g kurze weiße Nadeln aus, die bei 91 ° scharf schmelzen.

Außer diesem von Jerdan schon angegebenen Schmelzpunkt hat der Ester folgende Eigenschaften: Er ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Aether und fast unlöslich in kaltem Ligroin und in Wasser. Aus Methylalkohol kristallisiert er in dicken Prismen, aus Eisessig und Ligroin in Nadeln. Er wird leicht von Sodalösung aufgenommen.

Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel bei längerem Stehen ein weiteres Produkt aus, das mit Ligroin gekocht wurde. In das Ligroin ging eine Portion des Esters; die Hauptmenge blieb jedoch ungelöst. Diese wurde aus Al-

kohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es fielen weiße, sternförmige Nadeln aus, die bei 176—177 ° schmolzen. Zur Analyse wurden sie nochmals aus Alkohol umkristallisiert und bei 100 ° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1492 g gaben 0,3114 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

Für $C_{14}H_{14}O_7$

Ber.: 57,14% C und 4,76% H.

Gef.: 56,92% C „ 4,95% H.

Dieses Esteranhydrid kristallisiert aus Alkohol und Benzol in Nadeln, löst sich leicht in Chloroform, Eisessig und Sodalösung, woraus es durch Säuren wieder gefällt wird. In Aether ist es schwer, in Ligroin und Wasser fast unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung, die beim Verdünnen hellbraun wird.

Esteranhydrid $C_{14}H_{14}O_7$.

1. Acetylierung.

0,5 g Esteranhydrid wurden mit 0,15 g wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus, die abfiltriert und zur Entfernung des zugleich ausfallenden Natriumacetats zuerst mit wenig Eisessig und dann mit Wasser gewaschen wurden. Das Filtrat wurde mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt und in mit Schwefelsäure versetztes Wasser gegeben. Es schieden sich weiße Kristalle aus, die mit den oben sofort gewonnenen vereinigt, 0,7 g betrugen und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Zur Analyse wurden sie nochmals aus Alkohol umgelöst und bei 100 ° im Vakuum getrocknet.

0,1064 g gaben 0,2230 g CO_2 und 0,0479 g H_2O.

Als Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_9$:

Ber.: 57,14 % C, 4,76 % H.

Gef.: 57,16 % C, 5,03 % H.

Die Acetylbestimmung nach der Wenzelschen Methode ergab:

0,1771 g verbrauchten 13,7 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

Als Triacetylderivat[2] $C_{20}H_{20}O_{10}$:

Ber.: 42,86 % Essigsäure

Gef.: 46,41 % „

Die erhaltenen klaren Rhomboeder schmolzen bei 161 bis 162°. Der Körper ist in wässeriger Soda unlöslich. Aus Benzol kristallisiert er in dicken Prismen. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. In Ligroin ist er fast unlöslich.

2. Verseifung.

0,2 g wurden in 1 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) eine Stunde gekocht. Die erkaltete Lösung schied auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag aus, der, aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, sich als der aus dem Lakton gewonnene saure Körper $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 210° erwies.

---

2. Die Formel III in Tabelle II (S. 14) läßt nur den Eintritt von zwei Acetylresten zu; es ist aber wohl denkbar, daß bei der Acetylbestimmung hier ein drittes Molekül Essigsäure durch Abspaltung der Seitenkette geliefert wurde.

Acetylierung des Esters $C_{14}H_{16}O_8$.

1. Acetylierung auf dem Wasserbad.

2 g Ester wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad dreiviertel Stunden erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde mit der zehnfachen Menge Wasser versetzt. Das sich ausscheidende Oel wurde nach einiger Zeit fest, es wurde in Alkohol gelöst. Aus der wässerigen Lösung konnte nach Zusatz von Schwefelsäure durch Extraktion mit Chloroform noch Substanz isoliert werden, die aus Alkohol umgelöst 0,05 g weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 168° lieferte. Aus der ersten alkoholischen Lösung kristallisierten 9,3 g fast farblose, büschelförmige, feine Nadeln aus, die noch einmal aus Alkohol umkristallisiert bei 177° schmolzen. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1253 g gaben 0,2509 g CO_2 und 0,0551 g H_2O.
0,1004 g „ 0,2006 g CO_2 „ 0,0435 g H_2O.

Für $C_{20}H_{22}O_{11}$
Ber.: 54,79 % C; 5,02 % H.
Gef.: 54,61 % C; 4,91 % H.
54,49 % C; 4,85 % H.

Der Acetylester ist leicht löslich in Sodalösung, ferner in Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin.

Aus der alkoholischen eingeengten Mutterlauge fielen nach einigen Tagen 0,25 g vom Schmelzpunkt 144° aus. Sie wurden nochmals in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht, und der sich beim Erkalten ausscheidende Niederschlag sofort abfiltriert. Es waren wenig weiße Nadeln, die bei 177°

schmolzen und mit dem ersten Acetylderivat identisch waren (Mischprobe). Eine zweite Fraktion von 0,05 g schmolz bei 145° und stellte wohl ein Gemisch dar. Eine dritte Fraktion bildeten 0,06 g Nadeln, die bei 155° schmolzen und mit dem folgenden Acetylderivat vom Schmelzpunkt 155° identisch waren (Mischprobe).

Aus der zur Trockene verdampften alkoholischen Mutterlauge des Acetylderivates 177° konnte durch Behandeln des Rückstandes mit Sodalösung das unten beschriebene sodaunlösliche Acetylanhydrid vom Schmelzpunkt 141° in geringer Menge gewonnen werden.

Fast gleich verläuft der ganze Versuch, wenn statt dreiviertel Stunden auf dem Wasserbad 20 Minuten auf freier Flamme gekocht wird.

2. Das Acetylderivat 155°.

Die bei der Veresterung des Laktons erhaltene alkoholische Mutterlauge, aus der der Ester vom Schmelzpunkt 91° und das Esteranhydrid vom Schmelzpunkt 161/2° abfiltriert waren, wurden zur Trockene gedampft; der Rückstand (10 g) wurde mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 70 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde über freier Flamme gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in viel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegeben. Das über Nacht festgewordene Oel wurde mit wenig Alkohol sorgfältig verrieben. Es schieden sich 6 g eines kristallinischen Pulvers ab, das mit Soda verrieben wurde. Die Hauptmenge ging in die Sodalösung; sie wurde wieder mit Schwefelsäure gefällt und lieferte, aus Alkohol umkristallisiert, Nadeln vom Schmelzpunkt 197°; als die Substanz mit dem Acetylderivat des Laktons $C_{18}H_{16}O_{10}$ gemischt wurde, entstand keine Depression des Schmelzpunktes. Der soda-

unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Es fielen 0,5 g breiter Nadeln aus, die zur Analyse nochmals aus Alkohol umgelöst und bei 100 ° im Vakuum getrocknet wurden.

0,1003 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.

Für $C_{51}H_{51}O_{25}$ (?)

Ber.: 57,57 % C; 4,79 % H.

Gef.: 57,54 % C; 4,85 % H.

Die Nadeln schmolzen scharf bei 155 °, mit dem Acetylderivat des Esteranhydrids vermischt dagegen unscharf bei 150 °. Sie sind leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3. Acetylierung auf freier Flamme.

10 g Ester $C_{14}H_{16}O_8$ wurden mit 2,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in 600 ccm mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser unter kräftigem Umschütteln gegeben. (Ohne den Schwefelsäurezusatz erhält man aus dem wässerigen Filtrat durch Ausziehen mit Chloroform das bei 280 ° schmelzende Natriumsalz des Acetylesters.) Das nach längerem Stehen fest gewordene Oel wurde nochmals mit Wasser gewaschen und dann mit 20 ccm Alkohol solange verrieben, bis sich ein vollständig kristallinischer Niederschlag ausgeschieden hatte. Dieser wurde abfiltriert, seine Menge betrug 5,2 g. Er wurde zur Reinigung in Wasser suspendiert und dann mit Sodalösung sorgfältig verrieben.

In Soda unlöslich blieben 3,3 g, die aus Alkohol und

Tierkohle umkristallisiert wurden. Es schieden sich 2,8 g farblose, schwere Rhomboeder aus, die scharf bei 141° schmolzen. Sie sind in Wasser, verdünnten Alkalien, sowie in Ligroin unlöslich, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwerer lösen sie sich in Aether.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1099 g gaben 0,2288 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.
0,1149 g „ 0,2397 g CO_2 „ 0,0504 g H_2O.

Für Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_9$:
Ber.: 57,14 % C; 4,76 % H.
57,14 % C; 4,83 % H.

Für Triacetylderivat $C_{20}H_{20}O_{10}$
Ber.: 57,14 % C; 4,76 % H.
Gef.: 56,78 % C; 4,83 % H.
56,90 % C; 4,91 % H.

Molekulargewichtsbestimmung.
0,1591 g und 0,1630 g bewirkten eine Schmelzpunkterniedrigung von 8,8 g Benzol um 0,194° und 0,218°.

Molekulargewicht als Triacetylderivat:
Ber.: 420; gef.: 455 und 415.

Acetylbestimmung.
0,1973 g verbrauchten 10,20 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
0,1528 g „ 9,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

Für Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_9$
Ber.: 31,74 % Essigsäure.
Gef.: 31,02 % „
35,73 % „

Aus der zur Trennung verwandten Sodalösung konnten

durch Zusatz von Schwefelsäure 1,9 g Substanz ausgefällt werden, die, aus Eisessig umgelöst, 0,7 g Nadeln vom Schmelzpunkt 197 ° gaben. Der Körper war identisch mit dem Acetylderivat des Laktons $C_{18}H_{16}O_{10}$ (Mischprobe).

Die alkoholische Mutterlauge der Acetylderivate wurde mit Alkohol verdünnt, mit Tierkohle gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde mit Aether verrieben. Es fiel ein kristallinisches Pulver aus (falls es nicht gut kristallisiert war, wurde es vorher nochmals aus Alkohol umgelöst). Bei der Zerlegung der Substanz mit Sodalösung ging ein Gemisch (0,9 g) von Acetyllakton (Schmelzpunkt 197 °) und Acetylester (Schmelzpunkt 177 °) in Lösung. Ungelöst blieb ein Gemisch (0,55 g) von Acetylesteranhydrid (Schmelzpunkt 141 °) und dem Natriumsalz des Acetyllaktons, das in Soda ebenfalls fast unlöslich ist. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Es fielen 0,6 g aus, die in Wasser suspendiert und mit Soda getrennt wurden. Ungelöst blieb 0,1 g Acetylesteranhydrid vom Schmelzpunkt 141 °, aus der Sodalösung fielen beim Ansäuern 0,5 g aus.

Oxydation des Acetylesteranhydrids $C_{18}H_{18}O_9$.

5 g Acetylesteranhydrid wurden in 300 ccm frisch destilliertem und über Natriumsulfat getrocknetem Aceton, das sich in einer Pulverflasche befand, gelöst. Allmählich wurden im Verlauf von etwa vier Stunden unter häufigem Umschütteln ungefähr 5 g Kaliumpermanganat eingetragen, so lange bis die Lösung auch nach einstündigem Stehen sich nicht mehr entfärbte. Der Manganschlamm wurde nun filtriert und mit Aceton nachgewaschen. Er wurde in Wasser suspendiert und

durch Einleiten von schwefliger Säure aufgelöst. Die schwefligsaure Lösung wurde mit Chloroform mehrmals extrahiert. Der Chloroformrückstand wurde in 25 ccm Benzol gelöst. Es fielen 1 g weiße, kurze, verwachsene Prismen aus; durch Einengen der Mutterlauge erhielt man noch etwa 0,8 g der gleichen Substanz. In der Acetonlösung befanden sich keine größeren Mengen Substanz mehr. Die Analyse von zwei getrennt hergestellten Produkten, von denen das erste aus Benzol und Ligroin, das zweite aus Benzol und 15 Teilen Eisessig umkristallisiert war, gab nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum folgende Werte:

0,1198 g gaben 0,2255 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.
0,1315 g „ 0,2474 g CO_2 „ 0,0514 g H_2O.

Für $C_{14}H_{14}O_9$
Ber.: 51,53 % C; 4,29 % H.
Gef.: 51,33 % C; 4,35 % H.
51,31 % C; 4,37 % H.

Acetylbestimmung.

0,2076 g verbrauchten 9,6 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

$C_{14}H_{14}O_9$
Ber.: 36,80 % Essigsäure.
Gef.: 27,75 % „

Aethoxylbestimmung.

Die Zeiselsche Aethoxylbestimmung lieferte folgendes Ergebnis:

0,1659 g gaben 0,1278 g AgJ.

Für $C_{14}H_{14}O_9$
Ber.: 13,80 % Aethoxyl; Mol.-Gew. 326.
Gef.: 14,76 % „ „ 305.

Das Oxydationsprodukt schmilzt bei 169°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Wasser, sowie in Sodalösung, schwerer in Ligroin und Petroläther. Aus der Sodalösung fällt es beim Ansäuern mit Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure nicht wieder aus. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Verseifung des Oxydationsproduktes.

Die durch einstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure sowie durch halbstündiges Kochen mit 33 %iger Kalilauge bewirkte Verseifung lieferte ein dunkelbraunes Oel, aus dem kein kristallisiertes Produkt isoliert werden konnte.

Die Säure $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 302°.

Darstellung aus dem Acetylesteranhydrid $C_{18}H_{18}O_9$.

2 g Acetylesteranhydrid wurden mit 6 ccm Eisessig und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) eine Stunde gekocht. Beim Erkalten schieden sich weiße Nadeln ab, die abfiltriert, mit Eisessig, schwefliger Säure und Wasser gewaschen und aus 300 Teilen Eisessig umkristallisiert wurden. Falls die Lösung nicht farblos war, wurde Tierkohle zugegeben. Man erhielt 0,8 g.

2 g wurden wie oben mit Bromwasserstoffsäure (48 %) verseift. Die Ausbeute war 0,95 g oder 92,6 % der Theorie.

Ferner erhält man eine erhebliche Menge der Säure durch Verseifung der bei der Acetylierung des Esters erhaltenen alkoholischen Mutterlauge. Diese Mutterlauge wurde zunächst

mit Alkohol verdünnt, mit Tierkohle eine Viertelstunde gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde (angenommen ist, daß ursprünglich 10 g Ester acetyliert wurden) mit 10 ccm Eisessig und 50 ccm Bromwasserstoffsäure eine Stunde gekocht. Schon nach einer halben Stunde schied sich eine ziemlich reichliche Menge der Säure aus. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und die Substanz aus 300 Teilen Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Man erhielt so etwa 1,3 g der reinen Säure. Aus der mit viel Wasser versetzten bromwasserstoffsauren Lösung konnte der isomere Körper $C_9H_6O_5$ erhalten werden, der beim Verseifen des Laktons entsteht.

Zur Analyse wurde die durch Verseifen vermittelst Jodwasserstoffsäure erhaltene Säure bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,0800 g gaben 0,1638 g CO_2 und 0,0242 g H_2O.

Für $C_9H_8O_5$:

Ber.: 55,67 % C; 3,10 % H.

Für $C_{11}H_8O_6$ (?):

Ber.: 55,92 % C; 3,38 % H.

Gef.: 55,84 % C; 3,38 % H.

Das Molekulargewicht wurde durch Titrieren bestimmt: 0,0870 g wurden von 4,45 ccm $^1/_{10}$ n Lauge gelöst (bis zur alkalischen Reaktion waren, wie durch Lakmuspapier festgestellt wurde, noch 1 ccm erforderlich).

Mol.-Gew. für $C_9H_8O_5$ ber. 194; gef. 195,5.

Die Säure schmilzt im Paraffinbad bei 302°. Sie löst sich leicht in Soda, in Bikarbonatlösung ist sie hingegen ziemlich schwer löslich. Sie löst sich in etwa 400 Teilen heißen

Eisessigs und in etwa ebensoviel heißem Alkohol. In kochendem Chloroform und Benzol ist sie fast unlöslich.

Aus der Sodalösung der Säure, die einen möglichst geringen Ueberschuß an Soda enthält, konnte durch starkes Einengen das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz gewonnen werden. Durch Umsetzung mit Bariumchlorid erhält man daraus ein in feinen (gelben?) Nadeln kristallisierendes, mäßig leicht lösliches Bariumsalz, mit Silbernitrat ein unlösliches, weißes Silbersalz.

Darstellung aus der Leuchsschen Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$.

Die Säure $C_9H_6O_5$ wurde auch nach der von H. Leuchs und F. Simion angegebenen Weise[3] hergestellt durch Acetylieren und Verseifen des von ihnen isolierten Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$. Außerdem konnte aus der dort beschriebenen Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ diese Säure durch Acetylierung und Verseifung in folgender Weise gewonnen werden.

1,7 g der Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ vom Schmelzpunkt 165 ° wurden mit 34 ccm Essigsäureanhydrid und 0,6 g Natriumacetat dreiviertel Stunden gekocht. Die erkaltete Lösung wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der direkt erhaltene Niederschlag wurde mit dem hierbei sich ausscheidenden Oel zusammen aus Alkohol umkristallisiert. Es fielen 0,25 g vierseitiger Blättchen aus, die bei 257 ° unter Rotfärbung schmolzen. Sie sind das Natriumsalz des Acetylderivates.

0,2392 g wurden im Platinfingertiegel mit Schwefelsäure abgeraucht. Es blieben 0,0385 g Natriumsulfat zurück, = 5,21 % Natrium. Unter Zugrundelegung der einen, für das

3. Ber. 44, 1878 ff.

Acetylderivat als möglich berechneten Formel: $C_{19}H_{18}O_{11}$ ergibt sich, daß das Derivat ein Atom Natrium enthält. (Berechnet: 5,18 % Natrium.)

Die in wenig Alkohol gelöste Substanz wurde mit viel Wasser versetzt und mit Schwefelsäure gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde aus Alkohol umgelöst. Er schmolz bei 145/6 °, wie das für das freie Acetylderivat angegeben ist.

0,5 g des freien Acetylderivates wurden mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und 2 ccm Eisessig eine Stunde gekocht. Auf Zusatz von wenig Wasser fiel die Säure aus, die aus Eisessig in farblosen, federförmig verwachsenen Nadeln ausfiel, die bei 302 ° schmolzen.

Acetylierung der Säure $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 302 °.

2 g Säure $C_9H_6O_5$ vom Schmelzpunkt 302 ° wurden mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad[4] eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in etwa 300 ccm mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegeben. Das grünliche Oel wurde nach längerem Stehen fest, worauf es aus Alkohol umkristallisiert wurde. Das wässerige Filtrat wurde mit Chloroform extrahiert und der Eindampfungsrückstand aus Alkohol umgelöst. Die sich aus beiden Lösungen ausscheidenden Mengen wurden zusammen mit Sodalösung verrieben.

Der in Soda unlösliche Teil wurde aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die langen Nadeln (0,06 g) schmolzen bei

4. Bei entsprechendem Erhitzen auf freier Flamme konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

135°. Der mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte, sodaunlösliche Teil wurde aus 80 ccm Alkohol umkristallisiert, aus dem sich 0,7 g weiße, glänzende Nadeln abschieden, die bei 234° schmolzen, nachdem schon vorher beginnende Zersetzung zu bemerken war. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus Alkohol umgelöst und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1362 g gaben 0,2809 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.

Für $C_{13}H_{10}O_7$

Ber.: 56,12 % C; 3,60 % H.

Gef.: 56,25 % C; 3,85 % H.

Der sodaunlösliche Körper vom Schmelzpunkt 135° ist in Wasser fast unlöslich, er löst sich leicht in Eisessig, Chloroform, Aether, Benzol und heißem Ligroin. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Das sodalösliche Derivat vom Schmelzpunkt 234° ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Aether und fast unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

Veresterung der Säure $C_9H_6O_5$.

0,5 g Säure wurden mit 50 ccm mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Alkohol sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten fielen 0,4 g der unveränderten Säure wieder aus.

Reduktion der Säure $C_9H_6O_5$ durch Zinkstaub.

Ein etwa 12 mm weites und 60 ccm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde an einem Ende etwas ausgezogen, so daß ein Gasschlauch darüber gezogen werden

konnte. Durch das weite Ende füllte man eine 10 cm lange Schicht von Bimssteinstückchen ein, die nach den Angaben von A. v. Baeyer mit Zinkstaub imprägniert waren, hierauf füllte man ein Gemisch von 0,5 g Säure und der zehnfachen Menge getrockneten Zinkstaub und dann wieder eine 20 cm lange Schicht von den präparierten Bimssteinstückchen ein. Auf dem Verbrennungsofen wurde nun das weite Ende mit zwei miteinander verbundenen Saugröhrchen, die sich in einer Kältemischung befanden, verbunden und durch den ganzen Apparat ein trockener Wasserstoffstrom geleitet. Zur Kontrolle eines ungehinderten Durchgangs des Wasserstoffstromes wurde dieser bei seinem Austritt aus dem zweiten Saugröhrchen entzündet. Man erhitzte nun die Bimssteinstückchen zu beiden Seiten der Substanz, bis ein weißer Körper in den kalten Teil des Rohres zu sublimieren begann. Viel stärker durfte nun nicht mehr erhitzt werden, um die Verkohlung möglichst zu beschränken; nur zum Schluß wurde unter der Substanz selbst noch kräftig erhitzt. An dem kalten Teil des Rohres setzten sich große gelbe Kristalle an, während ein anderer Teil durch das übrige Rohr und die Saugröhrchen in kleinen weißen Nadeln verteilt war. Das Rohr wurde hinter dem Bimsstein abgeschnitten und der Inhalt des kalten Teils und der Saugröhrchen mit Wasser und Sodalösung herausgespült. Die in Soda gelöste Substanz wurde von den mitgerissenen Verunreinigungen abfiltriert. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure erhielt man einen Niederschlag, der aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Das Produkt kann aus dem Eisessig nötigenfalls durch Zusatz von etwas heißem Wasser gefällt werden. Es wurden so 0,05 g farbloser Prismen erhalten. Bei raschem Erhitzen

schmolzen sie unter vorher beginnendem Sublimieren und Zersetzen bei etwa 275°. Zur Analyse wurden sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1048 g gaben 0,2398 g CO_2 und 0,0409 g H_2O.

Für $C_{15}H_{12}O_6$

Ber.: 62,50 % C; 4,16 % H.

Für $C_{10}H_8O_4$

Ber.: 62,50 % C; 4,16 % H.

Gef.: 62,41 % C; 4,36 % H.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester, heißem Wasser, schwerer in Aether und Benzol und ist fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. Aus Essigester und heißem Wasser kristallisiert die Substanz ebenfalls aus. Die wässerige Lösung reagiert ziemlich stark sauer.

Reaktion der Säure mit Anilin.

0,3 g Säure $C_9H_6O_5$ wurden mit 6 ccm Anilin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt und das unveränderte Anilin gut verrieben. Der hierbei sich abscheidende Niederschlag wurde aus 25 Teilen Alkohol umkristallisiert und das ausgeschiedene Produkt mit verdünnter Kaliumkarbonatlösung verrieben. Der ungelöste Rückstand wurde aus Eisessig, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert, es fielen 0,15 g breiter weißer Nadeln aus, die bei 278° unscharf schmolzen. Vier getrennt hergestellte Proben, von denen die beiden ersten durch Erhitzen auf dem Wasesrbad, die beiden letzteren durch Erhitzen im Oelbad bei 120° erhalten wurden, und von denen die letzte, wie oben angegeben, gereinigt wurde, gaben nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum bei der Analyse folgende Werte:

0,1046 g gaben 0,2382 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1025 g „ 0,2365 g CO_2 „ 0,0376 g H_2O.
0,1250 g „ 0,2895 g CO_2 „ 0,0495 g H_2O.
0,1269 g „ 0,2895 g CO_2 „ 0,0497 g H_2O.

Für $C_8H_6O_3$:
Ber.: 64,00 % C; 4,00 % H.
Für $C_{10}H_8O_4$ (oder $C_{15}H_{12}O_6$ [?]):
Ber.: 62,50 % C; 4,16 % H.
Gef.: 62,93 % C; 4,11 % H.
63,16 % C; 4,43 % H.
62,39 % C; 4,38 % H.

Die bei der Reaktion frei werdende Kohlensäure konnte nachgewiesen werden, indem das sich entwickelnde Gas über Barytwasser geleitet wurde, wobei letzteres gegen die Außenluft mit einem Natronkalkrohr verschlossen wurde. In dem Barytwasser entstand ein reichlicher Niederschlag.

Vorstehende Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin Pfingsten 1912 begonnen und Herbst 1913 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, Seiner Exzellenz Herrn Wirklichen Geheimen Rat Professor Dr. Emil Fischer für sein Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. Leuchs, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich bei ihrer Ausführung stets unterstützt und beraten hat, bin ich zu bleibendem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 29. Juli 1888 wurde ich, Rudolf Louis Eugen Sperling, zu Heilbronn als Sohn des Kaufmanns Rudolf Sperling und seiner Gattin Emma, Tochter des verstorbenen Kommerzienrats L. Link, geboren und auf die evangelische Konfession getauft.

Meine Schulausbidung genoß ich in der Elementarschule und dem humanistischen Gymnasium in Heilbronn, wo ich Juli 1907 das Zeugnis der Reife erhielt.

Von Herbst 1907 bis Herbst 1908 diente ich als Einjährig-Freiwilliger im Ulanen-Regiment „König Wilhelm I." (2. Württ.) No. 20 in Ludwigsburg; am 19. Juni 1912 wurde ich zum Leutnant der Reserve dieses Regiments ernannt.

Im Winter 1908/9 wurde ich an der Ruperto-Carola in Heidelberg immatrikuliert, die ich nach bestandenem anorganischen Verbandsexamen im Juli 1911/2 verließ.

Im Wintersemester 1911/2 arbeitete ich im organisch-chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule in München.

Ostern 1912 kam ich an die Friedrich-Wilhelms-Universität nach Berlin, wo ich Pfingsten 1912 den organischen Teil des Verbandsexamens bestand und im I. chemischen Institut der Universität vorliegende Arbeit begann, die ich im Herbst 1913 vollendete.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Heidelberg: Curtius, Jannasch, Stollé, Darapski, Franzen, Ebler, Lenard; Salomon, Endemann, v. Jagemann, Thode;

in München: Dimroth, Rohde, Schlenk, Wieland; Ebert, Brentano;

in Berlin: E. Fischer, Nernst, Pschorr, Diels, Leuchs, Weigert, Pringsheim; Wichelhaus, Riehl.

Für die Förderung meiner Studien bin ich meinen verehrten Lehrern zu stetem Dank verpflichtet.

Die Promotionspfrüfung bestand ich am 18. Dezember 1913.